

PRODUCTION OF PIGMENT DISPERSANT

Patent Number: JP7207012
Publication date: 1995-08-08
Inventor(s): MATSUI HIDEKI
Applicant(s): DAICEL CHEM IND LTD
Requested Patent: ☐ JP7207012
Application Number: JP19940000760 19940110
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G63/91; B01F17/52; C08G63/08; C08G73/02; C08G81/00; C08L67/00
EC Classification:
Equivalents: JP3235930B2

Abstract

PURPOSE: To obtain a pigment dispersant which disperses a pigment satisfactorily well even when the pigment is contained in a high concn. by reacting a polyalkylenepolyamine with a carboxyl-terminated polylactone formed by the ring-opening polymn. of a lactone.

CONSTITUTION: A carboxyl-terminated polylactone is obtd. by the ring-opening polymn. of a lactone of the formula (wherein l and m are each 1-10; n is 0-10; and R<2> and R<3> are each H or 1-4C alkyl) using a hydroxycarboxylic acid (e.g. ricinolic acid) as the initiator. A pigment dispersant is obtd. by reacting the polylactone with a polyalkylenepolyamine. pref. polyethyleneimine with a mol.wt. of 10-20,000. The polylactone with a mol.wt. of 100-5,000, pref. 500-3,000. forms a satisfactory steric repulsion layer around the pigment. Since the dispersant has a high compatibility with various vehicles and does not crystallize in a paint or ink, a coating film with excellent appearance and good adhesion to a metal surface is obtd.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-207012

(43) 公開日 平成7年(1995)8月8日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/91	N L L			
B 0 1 F 17/52				
C 0 8 G 63/08				
73/02	N T C			
81/00	N U T			

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-760

(22) 出願日 平成6年(1994)1月10日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 松井 秀樹

広島県大竹市玖波4-13-5

(54) 【発明の名称】 顔料分散剤の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 各種の顔料に対して広い分散性能を有し、高濃度の顔料分散液においては、分散液の流動性や、ペイント、インキの着色力において充分満足な性能を有し、かつ、金属に塗工するペイント、インキにおいて塗膜と金属面の密着性を低下させることのない顔料分散剤を開発すること。

【構成】 「ヒドロキシカルボン酸を開始剤としてラクトン化合物を開環重合させて得られるカルボキシル基末端ポリラクトン化合物にポリアルキレンポリアミン化合物を反応させる顔料分散剤の製造方法」。

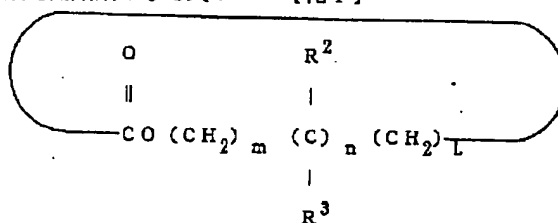
【効果】 各種の顔料に対して広い分散性能を有し、高濃度の顔料分散液においては、分散液の流動性や、ペイント、インキの着色力において充分満足な性能を有し、かつ、金属に塗工するペイント、インキにおいて塗膜と金属面の密着性を低下させることのない顔料分散剤を開発することができた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒドロキシカルボン酸を開始剤として式*

* (I)

【化1】



..... (I)

《Lおよびmは1から10、nは炭素数0から10、R¹、R²は水素、あるいは炭素数1~4の脂肪族アルキル基》で表されるラクトン化合物を開環重合させて得られるカルボキシル基末端ポリラクトン化合物にポリアルキレンポリアミン化合物を反応させることを特徴とする顔料分散剤の製造方法。

【請求項2】 ヒドロキシカルボン酸変性末端カルボキシル基ポリラクトン化合物とポリアルキレンポリアミン化合物の反応物が反応条件により、塩またはアミド、あるいはその混合物である請求項1記載の顔料分散剤の製造方法。

【請求項3】 ヒドロキシカルボン酸を開始剤として式(I)で表されるラクトン化合物を開環重合させて得られる酸末端ポリラクトン化合物の分子量が100~5000である請求項1記載の顔料分散剤の製造方法

【請求項4】 ポリアルキレンポリアミン化合物の分子量が100から20000である請求項1記載の顔料分散剤の製造方法。

【請求項5】 ポリアルキレンポリアミン化合物がポリエチレンイミンである請求項1記載の顔料分散剤の製造方法。

【請求項6】 遊離のアミノ基を4級アンモニウム塩化した、請求項4記載の顔料分散剤の製造方法。

【請求項7】 ラクトン化合物がε-カプロラクトンである請求項1記載の顔料分散剤の製造方法。

【請求項8】 微細な固体を分散させた有機溶剤系分散液の分散剤として、請求項1記載の分散剤を使用した分散液。

【請求項9】 請求項8に記載の分散液からなる塗料組成物。

【請求項10】 請求項8に記載の分散液からなる印刷インキ。

【請求項11】 ヒドロキシカルボン酸がリシノレイン酸、リシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ひまし油脂肪酸、水添ひまし油脂肪酸、δ-ヒドロキシ吉草酸、ε-ヒドロキシカブロン酸、P-ヒドロキシエチルオキシカルボン酸、2-ヒドロキシナフタレン-3-カルボン酸、2-ヒドロキシナフタレン-6-カルボン酸、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロール吉草酸、2,2-ジメチロールペンタン酸、リ

10 ンゴ酸、酒石酸、乳酸、グリコール酸、グルコン酸、ヒドロキシビバリン酸、11-オキシヘキサデカン酸、2-オキシドデカン酸、サリチル酸から選ばれるいずれか一つまたは2つ以上である請求項1記載の顔料分散剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は塗料、インキ製造の際に顔料の分散性を向上させる分散剤の製造方法、同分散剤を含有する印刷インキおよび塗料組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】塗料、インキの製造において顔料の分散性を向上させ、塗料等の貯蔵安定性、色分かれの防止、塗膜の光沢をあげる目的で種々の分散剤が使用されている。

【0003】このような目的のために、ポリアミン化合物とポリエステル、あるいはアクリル樹脂を結合させた構造の分散剤が特開昭61-174939号公報、あるいは特開昭63-197529号公報、特開昭54-37082号公報、特開昭48-79178号公報等に報告されているものが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】特開昭54-37082号公報、特開昭48-79178号公報には、12-ヒドロキシステアリン酸等の長鎖の脂肪族ヒドロキシカルボン酸を脱水縮合したポリエステルを使用した分散剤では、各種の顔料にたいして広い分散性能を有するが、高濃度の顔料分散液においては、分散液の流動性や、ペイント、インキの着色力において充分満足な性能をえるに至っていない。さらに、このような構造の分散剤は、金属に塗工するペイント、インキにおいては塗膜と金属面の密着性を低下させる。

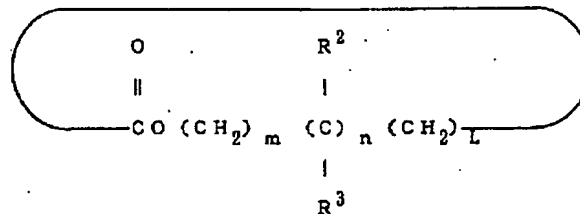
【0005】また、特開昭61-174939号公報、特開昭63-197529号公報に記載の長鎖カルボン酸でカプロラクトンのようなラクトン類を開環重合させたポリエステル鎖を有する分散剤が報告されている。

【0006】しかしながら、ラクトン類は一般的には通常のチタンあるいはスズ系の触媒を使用した場合、カルボン酸には付加しにくく、未反応のカルボン酸が残存し、かつ高分子量のラクトンホモポリマー、あるいは設

計よりはるかに高分子量のカルボン酸変性ラクトン重合体が生成する。このため、顔料分散剤において、立体反発層を形成するラクトン重合体の分子量コントロールが困難で、分散能の高い顔料分散剤が合成が困難である。またこのような高分子量のラクトン重合体は、結晶性が高くペイント、インキの製造にこのような分散剤を使用した場合、保存中、分散剤が塗料中で結晶化して塗膜の外観を損なう問題がおこる。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記従来*10



.....(I)

《l およびmは1から10、nは炭素数0から10、R¹、R³は水素、あるいは炭素数1~4の脂肪族アルキル基》で表されるラクトン化合物を開環重合させて得られるカルボキシル基末端ポリラクトン化合物にポリアルキレンポリアミン化合物を反応させることを特徴とする顔料分散剤の製造方法、「分散液からなる塗料組成物」および「分散液からなる印刷インキ」である。

【0009】本発明は、先ず第一の工程として、ヒドロキシカルボン酸を開始剤として上記式(I)で表されるラクトン化合物を開環重合させて得られるカルボキシル基末端ポリラクトン化合物を合成する。

【0010】ここで使用することの出来るヒドロキシカルボン酸としては、脂肪族、芳香族、および、不飽和のヒドロキシカルボン酸を使用することができ、例としてはリシノレイン酸、リシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ひまし油脂肪酸、水添ひまし油脂肪酸、δ-ヒドロキシ吉草酸、ε-ヒドロキシカプロン酸、P-ヒドロキシエチルオキシカルボン酸、2-ヒドロキシナフタレン-3-カルボン酸、2-ヒドロキシナフタレン-6-カルボン酸、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロール吉草酸、2,2-ジメチロールペンタン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸、グリコール酸、グルコン酸、ヒドロキシビバリン酸、11-オキシヘキサデカン酸、2-オキシデカン酸、サリチル酸、等が使用できる。ラクトン化合物としては、ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、β-メチル-δ-バレロラクトン、β-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン等のラクトン類を使用することができる。

【0011】これらは、単独であるいは混合して用いてよい。

【0012】ヒドロキシカルボン酸で開環重合を開始したポリラクトン化合物の分子量は、100から5000

*技術の問題点に鑑み鋭意研究を重ねた結果、高分子量のラクトンホモポリマーが含有されないことにより、各種ビヒクルとの相溶性が高く、塗料用ペイントあるいはインキ中で分散剤が結晶化することがないため、優れた塗膜外観を与え、塗料と金属面との密着性も損なわなうことのない、顔料分散性能に優れた構造の顔料分散剤を見いだした。

【0008】すなわち、本発明は、「ヒドロキシカルボン酸を開始剤として式(I)

【化2】

の範囲であり、望ましくは500から3000の範囲である。ポリラクトン類の分子量が100以下では、顔料の回りに十分な立体反発層を形成することができず、また、分子量が5000以上では分散剤全体の分子量が大きくなりすぎ、塗料、インキ用ビヒクルとの相溶性が低下し、また顔料分散性も低下する。

【0013】ヒドロキシカルボン酸のラクトン付加物は、ヒドロキシカルボン酸、およびラクトン類を脱水管、コンデンサーの接続した反応器に仕込み、触媒を添加し窒素気流化でラクトン類を開環重合することにより合成する。

【0014】エステル化の温度は90℃から210℃、好ましくは、120℃~170℃の範囲で行う。反応温度が90℃以下では反応速度がきわめて遅く、170℃以上ではラクトン類の付加反応以外の副反応、たとえばエステル交換反応や、脱水縮合反応が起こりやすく、目標の分子量のカルボキシル基末端ポリラクトン類が合成しにくい。さらに、210℃以上では、反応物の分解や着色が起こり易い。

【0015】エステル化触媒としてはオクチル酸スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート、モノブチルスズヒドロキシブチルオキシド等の有機スズ化合物、酸化第一スズ、塩化第一スズ等のスズ化合物、テトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート等が使用できる。触媒の使用量は0.1PPM~1000PPM、好ましくは1PPM~100PPMである。触媒量が1000PPM以上となると、樹脂の着色が激しくなり、製品の安定性に悪影響を与える。

【0016】逆に、触媒の使用量が1PPM以下になるとラクトン類の開環重合速度がきわめて遅くなるので好ましくない。また、空気存在化で反応すると着色する傾向があるので、窒素気流下等の不活性雰囲気下で反応さ

せることが望ましい。

【0017】次に、第2工程としてポリアルキレンポリアミン化合物を反応させて顔料分散剤を合成する。

【0018】本発明に使用されるポリアルキレンポリアミンは、その分子量が100から20000が望ましい。分子量が100以下では顔料の吸着部分の分子量が低すぎて、ポリアルキレンポリアミン化合物を使用した効果がなく、また分子量が20000より大では、顔料分散剤全体の分子量が大きくなりすぎ、逆に顔料同志の会合をまねいたり、分散性の低下をまねく可能性がある。

【0019】ポリアルキレンポリアミンとしては種々の化合物が使用できるが、ポリエチレンイミンが好ましい。

【0020】カルボキシル基末端ポリラクトンとポリアルキレンポリアミンの反応比率はカルボキシル基とアミノ基のモル比が1:1から1:99の範囲が望ましい。

【0021】反応はポリアルキレンポリアミンとカルボキシル基末端ポリラクトン類を脱水管、コンデンサーの接続した反応器に仕込み、適当な脱水溶媒、たとえばトルエン、キシレンの存在下に脱水縮合させるか、あるいは窒素気流下で脱水縮合することにより合成する。アミド化反応の温度は90℃から210℃、好ましくは、120℃~170℃の範囲で行う。

【0022】90℃以下の温度では、アミド化反応の速度がきわめて遅く、また210℃以上では、反応物の分解や着色が起こり易い。

【0023】穏和な反応条件下、すなわち低い反応温度あるいは短い反応時間では、アミノ基とカルボキシル基との塩が形成され、反応条件を厳しく、すなわち高い反応温度あるいは長い反応時間ではアミド結合が形成される。合成される分散剤はアミド結合とアミノ基とカルボキシル基との塩が混在してもよい。

【0024】反応にはキシレン、トルエンなどの芳香族溶媒、あるいはMIBK、アノンなどのケトン系溶媒のような、ラクトン類と反応しない適当な溶剤中で行うことが出来る。反応に使用した溶剤は除いてもよく、またそのまま使用することもできる。

【0025】アミド化触媒としてはオクチル酸スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート、モノブチルスズヒドロキシブチルオキシド等の有機スズ化合物、酸化第一スズ、塩化第一スズ等のスズ化合物、テトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン化合物、P-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸、あるいは硫酸、磷酸等の無機酸が使用できる。触媒の使用量は0.1PPM~1000PPM、好ましくは1PPM~100PPMである。触媒量が1000PPM以上となると、樹脂の着色が激しくなり、製品の安定性に悪影響を与える。

【0026】逆に、触媒の使用量が1PPM以下になるとカルボキシル基末端を有するラクトン重合体と、ポリアルキレンポリアミン化合物とのアミド化反応の速度がきわめて遅くなるので好ましくない。また、空気存在化で反応すると着色する傾向があるので、窒素気流下等の不活性雰囲気下で反応させることが望ましい。

【0027】このようにして合成された顔料分散剤は、カプロラクトン末端がヒドロキシル基で終了している。この、ヒドロキシル基は、塗料化後の焼付け工程において、メラミン樹脂、あるいはイソシアネートと反応することにより、本顔料分散剤は、塗膜の一部として強固に組み込まれる。このため、塗膜中の顔料分散剤のブリードあるいは結晶化が起こらず、またこの顔料分散剤によって捕捉される顔料は、ブリードあるいは、顔料の再凝集が起こりにくい。

【0028】また、適当な分子量のポリカプロラクトンを原料として使用することにより、アルコール類のような比較的局性の高い溶剤を使用した顔料分散にも適用することが可能である。

【0029】以上の顔料分散剤は、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、黄色酸化鉄、ベンガラ、黄鉛、カーボンブラック、等の無機顔料、フタロシアニン類、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合多環系顔料（スレン系、インジゴ系、ペリレン系、ペリノン系、フタロン系、ジオキサジン系、キナクリドン系、イソインドリノン系、ジケトピロロピロール系顔料）等について優れた顔料分散性を有する。以下に本発明の顔料分散剤を実施例によって説明するが、これらによって本発明は限定されるものではない。なお、例中部はいずれも重量部を示す。

【0030】《実施例1》

【中間体1】コンデンサー、窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた2リットル反応機にカプロラクトンモノマー1365部、乳酸135部、塩化第一スズ0.0075部を仕込み、窒素気流下、170度で残存するカプロラクトンモノマーが1%以下になるまで反応させた。得られた中間体のポリカプロラクトンOH価が57.2KOHmg/g、酸価は58.0KOHmg/gであった。

【0031】【中間体2】コンデンサー、窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた2リットル反応機にカプロラクトンモノマー1410部、乳酸90部、塩化第一スズ0.0075部を仕込み、窒素気流下、170度で残存するカプロラクトンモノマーが1%以下になるまで反応させた。得られた中間体のポリカプロラクトンOH価が38.0KOHmg/g、酸価は38.5KOHmg/gであった。

【0032】【中間体3】コンデンサー、窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた2リットル反応機にカプロラクトンモノマー1432.5部、乳酸67.5部、塩化第一スズ0.0075部を仕込み、窒素気流下、170度で残存するカプロラクトンモノマーが1%以下になるま

で反応させた。得られた中間体のポリカプロラクトンOH価が28.4 KOHmg/g、酸価は29.0 KOHmg/gであった。

【0033】〔中間体4〕コンデンサー、窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた2リットル反応機にカプロラクトンモノマー1191部、12-ヒドロキシステアリン酸309部、塩化第一スズ0.0075部を仕込み、窒素気流下、170度で残存するカプロラクトンモノマーが1%以下になるまで反応させた。得られた中間体のポリカプロラクトンOH価が28.1 KOHmg/g、酸価は27.9 KOHmg/gであった。

【0034】〔中間体5〕コンデンサー、窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた2リットル反応機にカプロラクトンモノマー1443部、グリコール酸57部、塩化第一スズ0.0075部を仕込み、窒素気流下、170度で残存するカプロラクトンモノマーが1%以下になるまで反応させた。得られた中間体のポリカプロラクトンOH価が29.5 KOHmg/g、酸価は29.9 KOHmg/gであった。

【0035】〔中間体6〕コンデンサー、窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた2リットル反応機にカプロラクトンモノマー1462部、グリコール酸38部、塩化第一スズ0.0075部を仕込み、窒素気流下、170度で残存するカプロラクトンモノマーが1%以下になるまで反応させた。得られた中間体のポリカプロラクトンOH価が29.5 KOHmg/g、酸価は29.9 KOHmg/gであった。

【0036】〈分散剤1〉コンデンサー、脱水管、窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた2リットル反応機に中間体1を1000部仕込み、ついでポリエチレンイミン（日本触媒工業製sp-200、分子量10000）を149部、脱水溶剤としてトルエン600ccを仕込み、150℃で反応させた。脱水された水の量が14ccとなったところで反応を停止した。生成物（トルエン溶液）の一部の溶媒除去後のをアミン価は、128.1 mgKOH/gであった。

【0037】〈分散剤2〉コンデンサー、脱水管、窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた2リットル反応機に中間体2を1000部仕込み、ついでポリエチレンイミン（日本触媒工業製sp-200、分子量10000）を99部、脱水溶剤としてトルエン600ccを仕込み、150℃で反応させた。脱水された水の量が9ccとなったところで反応を停止した。生成物（トルエン溶液）の一部の溶媒除去後のをアミン価は、89 mgKOH/gであった。

【0038】〈分散剤3〉コンデンサー、脱水管、窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた2リットル反応機に中間体3を1000部仕込み、ついでポリエチレンイミン（日本触媒工業製sp-200、分子量10000）を74部、脱水溶剤としてトルエン600ccを仕込み、

150℃で反応させた。脱水された水の量が7ccとなったところで反応を停止した。生成物（トルエン溶液）の一部の溶媒除去後のをアミン価は、68 mgKOH/gであった。

【0039】〈分散剤4〉コンデンサー、脱水管、窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた2リットル反応機に中間体1を1000部仕込み、ついでポリエチレンイミン（日本触媒工業製sp-200、分子量10000）を297部、脱水溶剤としてトルエン600ccを仕込み、150℃で反応させた。脱水された水の量が14ccとなったところで反応を停止した。生成物（トルエン溶液）の一部の溶媒除去後のをアミン価は、231 mgKOH/gであった。

【0040】〈分散剤5〉コンデンサー、脱水管、窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた2リットル反応機に中間体2を1000部仕込み、ついでポリエチレンイミン（日本触媒工業製sp-200、分子量10000）を182部、脱水溶剤としてトルエン600ccを仕込み、150℃で反応させた。脱水された水の量が9.5ccとなったところで反応を停止した。生成物（トルエン溶液）の一部の溶媒除去後のをアミン価は、177 mgKOH/gであった。

【0041】〈分散剤6〉コンデンサー、脱水管、窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた2リットル反応機に中間体3を1000部仕込み、ついでポリエチレンイミン（日本触媒工業製sp-200、分子量10000）を148部、脱水溶剤としてトルエン600ccを仕込み、150℃で反応させた。脱水された水の量が7ccとなったところで反応を停止した。生成物（トルエン溶液）の一部の溶媒除去後のをアミン価は、149 mgKOH/gであった。

【0042】〈分散剤7〉コンデンサー、脱水管、窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた2リットル反応機に中間体4を1000部仕込み、ついでポリエチレンイミン（日本触媒工業製sp-200、分子量10000）を139部を仕込み、120℃で反応させた。生成物のアミン価は、115 mgKOH/gであった。

【0043】〈分散剤8〉コンデンサー、脱水管、窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた2リットル反応機に中間体5を1000部仕込み、ついでポリエチレンイミン（日本触媒工業製sp-200、分子量10000）を153部を仕込み、120℃で反応させた。生成物のアミン価は、122 mgKOH/gであった。

【0044】〈分散剤9〉コンデンサー、脱水管、窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた2リットル反応機に中間体5を1000部仕込み、ついでポリエチレンイミン（日本触媒工業製sp-200、分子量10000）を77部を仕込み、120℃で反応させた。生成物のアミン価は、52 mgKOH/gであった。

【0045】〈分散剤10〉コンデンサー、脱水管、窒

10

20

30

40

50

素導入管、攪拌機、温度計を備えた2リットル反応機に中間体6を1000部仕込み、ついでポリエチレンイミン（日本触媒工業製sp-200、分子量10000）を48部を仕込み、120℃で反応させた。生成物のアミン価は、37mgKOH/gであった。

【0046】〈分散剤11〉コンデンサー、脱水管、窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた2リットル反応機に中間体5を1000部仕込み、ついでポリエチレンイミン（日本触媒工業製sp-018、分子量1800）を76部を仕込み、120℃で反応させた。生成物のアミン価は、49mgKOH/gであった。

【0047】〈分散剤12〉コンデンサー、脱水管、窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた2リットル反応機に中間体5を1000部仕込み、ついでポリエチレンイミン（日本触媒工業製sp-003、分子量300）を77部を仕込み、120℃で反応させた。生成物のアミン価は、45mgKOH/gであった。

【0048】〈分散剤13〉分散剤520部をテトラヒドロフラン1000ccに溶解し、ジメチル硫酸5部を加え、反応させた。反応終了後、溶媒を除去し分散剤13を得た。

【0049】〈応用例1〉酸化チタン（石原産業製 タイベークCR95：C. I-Pigment White 6）70部、分散剤11部、キシレン14.5部、ブチルセロソルブアセテート14.5部、ガラスビーズ100部を分散機（レッドデビル社製）で分散30分かけて分散させた。分散ペーストは、良好な流動性をしめし、1週間経過後も、流動性を示した。

【0050】〈応用例2〉カーボンブラック（三菱化成 MA-100：C. I-Pigment Black 7）50部、分散剤14部、キシレン23部、ブチルセロソルブアセテート23部、ガラスビーズ100部を分散機（レッドデビル社製）で分散30分かけて分散させた。分散ペーストは、良好な流動性をしめし、1週間経過後も、流動性を示した。

【0051】〈応用例3〉フタロシアニンブルー（大日精化工業製 クロモファインブルー4920：C. I-Pigment Blue15：3）45部、分散剤14部、キシレン25.5部、ブチルセロソルブアセテート25.5部、ガラスビーズ100部を分散機（レッドデビル社製）で分散一時間分散させた。分散ペーストは、良好な流動性をしめし、1週間経過後も、流動性を示した。

【0052】〈応用例4〉酸化チタン（石原産業製 タイベークCR95：C. I-Pigment White 6）70部、分散剤21部、キシレン14.5部、ブチルセロソルブアセテート14.5部、ガラスビーズ100部を分散機（レッドデビル社製）で分散30分かけて分散させた。分散ペーストは、良好な流動性をしめし、1週間経過後も、流動性を示した。

【0053】〈応用例5〉カーボンブラック（三菱化成 MA-100：C. I-Pigment Black 7）50部、分散剤24部、キシレン23部、ブチルセロソルブアセテート23部、ガラスビーズ100部を分散機（レッドデビル社製）で分散30分分散させた。分散ペーストは、良好な流動性をしめし、1週間経過後も、流動性を示した。

【0054】〈応用例6〉フタロシアニンブルー（大日精化工業製 クロモファインブルー4920：C. I-Pigment Blue15：3）45部、分散剤24部、キシレン25.5部、ブチルセロソルブアセテート25.5部、ガラスビーズ100部を分散機（レッドデビル社製）で分散一時間分散させた。分散ペーストは、良好な流動性をしめし、1週間経過後も、流動性を示した。

【0055】〈応用例7〉酸化チタン（石原産業製 タイベークCR95：C. I-Pigment White 6）70部、分散剤31部、キシレン14.5部、ブチルセロソルブアセテート14.5部、ガラスビーズ100部を分散機（レッドデビル社製）で分散30分分散させた。分散ペーストは、良好な流動性をしめし、1週間経過後も、流動性を示した。

【0056】〈応用例8〉カーボンブラック（三菱化成 MA-100：C. I-Pigment Black 7）50部、分散剤34部、キシレン23部、ブチルセロソルブアセテート23部、ガラスビーズ100部を分散機（レッドデビル社製）で分散30分分散させた。分散ペーストは、良好な流動性をしめし、1週間経過後も、流動性を示した。

【0057】〈応用例9〉フタロシアニンブルー（大日精化工業製 クロモファインブルー4920：C. I-Pigment Blue15：3）45部、分散剤34部、キシレン25.5部、ブチルセロソルブアセテート25.5部、ガラスビーズ100部を分散機（レッドデビル社製）で分散一時間分散させた。分散ペーストは、良好な流動性をしめし、1週間経過後も、流動性を示した。

【0058】〈応用例10〉フタロシアニングリーン（大日精化工業製 クロモファイングリーン5310：C. I-Pigment Green7）45部、分散剤74部、キシレン25.5部、ブチルセロソルブアセテート25.5部、ガラスビーズ100部を分散機（レッドデビル社製）で分散一時間分散させた。分散ペーストは、良好な流動性をしめし、1週間経過後も、流動性を示した。

【0059】〈応用例11〉ベンツイミダゾロンイエロー（大日精化工業製 クロモファインイエロー2080：C. I-Pigment Yellow154）30部、分散剤82部、キシレン34部、ブチルセロソルブアセテート34部、ガラスビーズ100部を分散機（レ

ッドデビル社製)で分散30分かけて分散させた。分散ベーストは、良好な流動性をしめし、1週間経過後も、流動性を示した。

【0060】<応用例12>黄色酸化鉄(チタン工業製 マビコエローLLXLO:C. I-Pigment Yellow42)75部、分散剤91部、キシレン12部、ブチルセロソルブアセテート12部、ガラスビーズ100部を分散機(レッドデビル社製)で分散30分かけて分散させた。分散ベーストは、良好な流動性をしめし、1週間経過後も、流動性を示した。

【0061】<応用例13>ベンガラ(C. I-Pigment Red 101)70部、分散剤102部、キシレン14部、ブチルセロソルブアセテート14部、ガラスビーズ100部を分散機(レッドデビル社製)で分散30分かけて分散させた。分散ベーストは、良好な流動性をしめし、1週間経過後も、流動性を示した。

【0062】<応用例14>キナクリドン(大日精化工業製 クロモファインレッド6820:C. I-Pigment Violet19)30部、分散剤23部、MIBK33.5部、ブチルセロソルブアセテート33.5部、ガラスビーズ100部を分散機(レッドデビル社製)で分散30分かけて分散させた。分散ベーストは、良好な流動性をしめし、1週間経過後も、流動性を示した。

【0063】<応用例15>ブリリアントカーミン6B(第日本インキ化学工業製 シムラブリリアントカーミン6B 236:C. I-Pigment Red 57:1)40部、分散剤134部、MIBK28部、ブチルセロソルブアセテート28部、ガラスビーズ100部を分散機(レッドデビル社製)で分散30分かけて分散させた。分散ベーストは、良好な流動性をしめし、1週間経過後も、流動性を示した。

【0064】<応用例16>ジスアゾイエロー(大日精化工業製 セイカファストイエロー2300:C. I-Pigment Yellow12)30部、分散剤83部、MIBK33.5部、ブチルセロソルブアセテート33.5部、ガラスビーズ100部を分散機(レッドデビル社製)で分散30分かけて分散させた。分散ベーストは、良好な流動性をしめし、1週間経過後も、流動性を示した。

【0065】<応用例17>カーボンブラック(三菱化成 MA-100:C. I-Pigment Black 7)50部、分散剤44部、キシレン23部、ブチルセロソルブアセテート23部、ガラスビーズ100部を分散機(レッドデビル社製)で分散30分かけて分散させた。分散ベーストは、良好な流動性をしめした。

【0066】<応用例18>カーボンブラック(三菱化成 MA-100:C. I-Pigment Black

*k 7)50部、分散剤54部、キシレン23部、ブチルセロソルブアセテート23部、ガラスビーズ100部を分散機(レッドデビル社製)で分散30分かけて分散させた。分散ベーストは、良好な流動性をしめした。

【0067】<応用例19>カーボンブラック(三菱化成 MA-100:C. I-Pigment Black 7)50部、分散剤64部、キシレン23部、ブチルセロソルブアセテート23部、ガラスビーズ100部を分散機(レッドデビル社製)で分散30分かけて分散させた。分散ベーストは、良好な流動性をしめした。

【0068】<応用例20>カーボンブラック(三菱化成 MA-100:C. I-Pigment Black 7)50部、分散剤114部、キシレン22部、ブチルセロソルブアセテート23部、ガラスビーズ100部を分散機(レッドデビル社製)で分散30分かけて分散させた。分散ベーストは、良好な流動性をしめした。

【0069】<応用例21>カーボンブラック(三菱化成 MA-100:C. I-Pigment Black 7)50部、分散剤124部、キシレン23部、ブチルセロソルブアセテート23部、ガラスビーズ100部を分散機(レッドデビル社製)で分散30分かけて分散させた。分散ベーストは、良好な流動性をしめした。

【0070】<中間体7:比較例>コンデンサー、窒素導入管、かくはん機、温度計を備えた2L反応機にカプロン酸92部、カプロラクトンモノマー1120部、テトラブチルチタネート2部を仕込み、窒素気流下、185度で18時間反応させた。得られた中間体のポリカプロラクトンの酸価が38.9KOHmg/gであった。

【0071】<分散剤14:比較例>コンデンサー、脱水管、窒素導入管、かくはん機、温度計を備えた2L反応機に中間体7を1000部仕込み、ついでポリエチレンイミン(日本触媒工業製 s.p-200、分子量100.00)を100部、脱水溶剤としてトルエン600ccを仕込み、150℃で反応させた。脱水された水の量が14ccとなったところで反応を停止した。生成物(トルエン溶液)の一部の溶媒除去後のをアミン価は、128.1mgKOH/gであった。

【0072】<応用例22:比較例>酸化チタン(石原産業製 タイペークCR95:C. I-Pigment White 6)65部、分散剤141部、キシレン17部、ブチルセロソルブアセテート17部、ガラスビーズ100部を分散機(レッドデビル社製)で分散30分分散させた。分散ベーストは、流動性を示した。

【0073】<応用例23>応用例5および応用例22で製造した顔料ベーストを、表1に示した配合組成で塗料化し、塗膜作成直後および低温放置(0度、3日間)後の表面光沢度の測定(60度)を行った。

【0074】

表1

組成	塗料配合1	塗料配合2
----	-------	-------

アルキド樹脂 *1)	40	40
顔料ヘースト(応用例1)	20	
顔料ヘースト(応用例12)		20
<u>溶剤</u>		
キシレン	8.6	8.6
ブチルセロソルフ	10	10
<u>アセテート</u>		
レベリング剤 *2)	0.4	0.4
メラミン樹脂 *3)	10	10
配合直後グロス	96	91
低温試験後 *4)グロス	94	70

*1) 大日本インキ社製 オイルフリーアルキド樹脂
M6005-60

*2) モンサント製 モダフロー

*3) 大日本インキ製 ブチル化メラミン樹脂スパーベック
カミンJ 820-60

*4) 5℃、10日間放置

焼付け条件は150度×30分である。

【0075】以上のように、ヒドロキシカルボン酸によ*

＊開環重合した、カルボキシル基末端ポリカプロラクトン鎖を有する顔料分散剤は、優れた顔料分散性を有していることが明らかである。さらに、カルボン酸で開環重合したポリカプロラクトンのように高分子量成分を含有せず、これを使用したペイントは低温放置後もグロスの低下が起こらず、塗料調製にきわめて有効である。

(以下余白)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08L 67/00

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所